

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—162143

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和59年(1984)9月13日
C 03 C 1/02		6674-4G	
C 01 B 33/18		7059-4G	発明の数 1
C 03 B 37/00		6602-4G	審査請求 未請求
C 03 C 3/06		6674-4G	
// C 03 B 20/00		7344-4G	
G 02 B 5/14		I. 7370-2H	(全 10 頁)

⑭ 合成石英の製造方法

島28番地の1 信越化学工業株式
会社合成技術研究所内

⑯ 特 願 昭58—34826
⑰ 出 願 昭58(1983)3月3日
⑱ 発 明 者 岡本治男
新潟県中頸城郡頸城村大字西福
島28番地の1 信越化学工業株式
会社合成技術研究所内
⑲ 発 明 者 沢田勝也
新潟県中頸城郡頸城村大字西福

⑱ 発 明 者 関川正平
新潟県中頸城郡頸城村大字西福
島28番地の1 信越化学工業株式
会社合成技術研究所内
⑲ 出 願 人 信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

1. 発明の名称

合成石英の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ガス状けい素化合物と一般式 $O_a H_b F_c X_d$ (ここに a, b, c, d は $1 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 7, 1 \leq c \leq 8, 0 \leq d \leq 7$ で示される整数、 X はハロゲン原子) で示されるガス状の含フッ素化合物とを燃焼させ、発生するシリカを耐熱性基体上に堆積させて多孔質シリカ焼結体とし、これを加熱溶融してガラス化することを特徴とする合成石英の製造方法
2. 四塩化けい素と、 $OF_4, CHF_3, OF_2, C_2F_6, C_2F_4, C_2F_2, C_2F_4, C_2F_6, C_2F_8$ から選ばれたフッ素化合物とを燃焼させる特許請求の範囲第1項記載の合成石英の製造方法
3. 一般式 $R_m^1 Si(OR^2)_4-m$ (ここに R^1, R^2

は炭素数1~4のアルキル基) で示されるアルコキシランと、 $OF_4, CHF_3, OF_2, C_2F_6, C_2F_4$ から選ばれたフッ素化合物とを燃焼させる特許請求の範囲第1項記載の合成石英の製造方法

4. $OH, Si(OCH_3)_4$ または $Si(OCH_3)_3$ と CHF_3 とを燃焼させる特許請求の範囲第1項記載の合成石英の製造方法
5. 合成石英が中空状体である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の合成石英の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成石英の製造方法、特に OH 基を全く含有しない合成石英、さらには OH 基、塩素原子を全く含有しない合成石英の製造方法に関するものである。

合成石英、特に光伝送用として使用される合成石英の製造については、四塩化けい素 ($SiCl_4$)

とドーパ剤としての三塩化ホウ素(BOH_3)、四塩化ゲルマニウム(GeO_4)、オキシ塩化リン(POOH_3)などとの混合ガスを火炎加水分解させて基体上に多孔質シリカ焼結体を作り、これをハロゲンまたはハロゲン化合物を含む雰囲気中で加熱溶解して透明な石英ガラス母材とする方法が知られている。しかし、この方法で得られた合成石英はハロゲン原子またはその化合物を多量に含むものであるし、水酸基(OH 基)も残存しているため、これを紡糸して得られたファイバーは光の伝送損失が大きいという不利があつた。

そのため、これについては例えばその分子中に全く水素原子を含んでいないけい素化合物を始発材とし、これを水分、水素原子、水素化合物を含まない雰囲気中で高周波プラズマ炎で処理するか、または二硫化炭素(CS_2)、一酸化炭素(CO)のように水素を含まない燃焼性ガスによつて燃焼させてシリカを発生させ、このシリカを石英ガラス

の(特開昭54-103058号参照)が、この方法には SO_2 、 SOO_2 ガス存在下で熱処理工程が不可欠とされるためこの熱処理のためのエネルギー消費が大きく、かつはこの熱処理中に焼結体の汚染や破損が生じるという不利があり、これにはまた従来公知の方法とされているハロゲンガス存在下における加熱溶解と同様に塩素原子が合成石英中に含まれるようになるため、これから作られた光ファイバーには伝送損失が大きくなるという欠点があつた。

本発明はこのような不利を解決した OH 基を全く含まない、さらには OH 基と光の伝送損失をもたらず塩素原子を全く含まない合成石英の製造方法に関するものであり、これはガス状のけい素化合物と一般式 $\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c\text{X}_d$ (ここに a, b, c, d は $1 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 7, 1 \leq c \leq 8, 0 \leq d \leq 7$ で示される整数、 X はハロゲン原子)で示されるガス状の含フッ素化合物とを燃焼させ、

スのような耐熱性基体上に堆積させ、これをそのプラズマ炎または上記の燃焼炎の融熱でガラス化するという方法が提案されている(特公昭48-16330号参照)が、この方法は始発材としてのけい素化合物の精製費と物質費が大きく、これにはまた燃料消費量が多く、この燃料が毒性をもつという不利があり、さらにこのプラズマ炎による方法には電力消費量が高く、かつはシリカの付着率が50%以下で生産性に乏しいという欠点がある。

また、この OH 基を含まない合成石英の製法については、 SiO_4 を始発材としてこれを酸水素火炎中で気相熱分解させ、こゝに発生したシリカを耐熱性基体上に多孔質シリカ焼結体として堆積させたのち、これを密閉容器中で SO_2 、 SOO_2 または SOO_2 を通じながら $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理し、ついでこれを電気炉中において $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ で加熱溶解するという方法も提案され

発生するシリカを耐熱性基体上に堆積させて多孔質シリカ焼結体とし、これを加熱溶解してガラス化することを特徴とするものである。

これを説明すると、本発明者らはけい素化合物を始発材とする合成石英の製造方法について種々検討の結果、このけい素化合物にフッ化炭化水素化合物を添加し、この混合ガスを酸水素炎などで燃焼させたところ、こゝに発生するシリカ(SiO_2)が SiOH 基を全く含有しないものになるということを見出し、これについてさらに研究を進め、このフッ化炭化水素化合物については上記した一般式 $\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c\text{X}_d$ で示される含フッ素化合物とすることがよく、このシリカを堆積して得た多孔質シリカ焼結体からの合成石英の取得もこれを真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱溶解すればよく、これによれば OH 基を全く含まない合成石英を容易にしかも効率よく得ることができるとことを確認して本発明を完成させた。

本発明の方法で始発剤とされるけい素化合物はそれがガス状で供給されるものであれば、特にこれを限定する必要はなく、これは SiO_2 、 H_2SiO_2 、 CH_3SiO_2 、 $(\text{OH})_2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{OH}_2\text{Si}(\text{OOH}_2)_2$ 、 $(\text{OH})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{OH}_2\text{Si}(\text{OOH}_2)_2$ 、 $(\text{OH})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のようなアルコキシランとすることがよい。

また、このけい素化合物に添加される含フッ素化合物は前記した一般式 $\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c\text{X}_d$ で示されるものとされ、これには CF_4 、 CHF_3 、 CF_3O_2 、 CF_3Br 、 C_2F_6 、 C_2F_4 、 O_2F_2 、 O_3F_2 などが例示されるが、目的とする合成石英を塩素原子、臭素原子の含まないものとするという場合には OF_2 、 CHF_3 、 C_2F_6 などを使用することが好ましい。

バン、フタンなどの単独またはそれらの混合ガスを必要に応じ添加される可燃性ガスとしての酸素または酸素と還元、アルゴン、ヘリウムとの混合ガスと共に使用すればよい。この燃焼はけい素化合物、フッ素化合物および燃焼ガスを多環式バーナーに供給し、このバーナーへの増火によつて行なえばよく、この燃焼によつて発生するシリカはアルミナ、カーボン(グラファイト)、石英ガラス、炭化けい素で被覆したカーボンなどの耐熱性基体上に堆積される。この基体上に堆積される多孔質シリカ焼結体はその嵩密度が小さすぎるとこれがその成長の途中で割れたり、ガラス化の際の収縮率が大きくなりすぎるという不利があり、それが大きすぎると焼結体が部分的にガラス化してその部分が凹凸となり、ガラス化に際して気泡を生じる原因となるので、これは $0.1 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ となるように調整されるが、これは火炎温度、燃焼ガス量および基体と

なお、この含フッ素化合物としては F_2 、 HF 、 SiF_4 などを使用しても本発明の方法と同様な効果を得ることができるけれども、これらは反応場に微量の水分が存在すると塩酸、過酸を腐蝕させるし、火炎の輻射熱で弗化物を形成して石英バーナーなどを損耗させ、この腐蝕また損耗によつて生じた隙やガラス層が目的とする合成石英母材中に混入し、気泡発生などの不利を与えるので、これらの使用は避けることがよい。

本発明の方法は上記したガス状のけい素化合物とガス状の含フッ素化合物とを混合し、これらを燃焼反応させるのであるが、この燃焼は水素、酸素および/または可燃性炭化水素化合物の燃焼炎中に行なわせればよい。このけい素化合物、含フッ素化合物はそれらを事前に混合して反応場に導入すればよいが、これらはキャリアーガスとしての窒素、アルゴン、ヘリウムなどで伴流させてもよい。この燃焼ガスとしては水素、メタン、プロ

バーナーとの距離を調節することによつて制御することができる。こうに生成した多孔質シリカ焼結体中の OH 基量は上記した含フッ素化合物の添加によつて実質的にゼロになるけれども、このフッ素化合物の添加量はその化合物に含まれるフッ素原子の数、その分解性を考慮して定める必要がある。これは例えばけい素化合物として

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OOH}_2)_2$ を使用し、フッ素化合物として OHF_2 を使用した場合にはけい素化合物1モルに対し OHF_2 を 0.033 モルとし、けい素化合物として SiO_2 を使用した場合には OF_2 を 0.028 モル添加すればよい。

この多孔質シリカ焼結体はついで加熱溶融して合成石英とされるが、これは真空中または窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下でこれを 1400°C 以上に加熱すればよいが、酸素ガス雰囲気ではこのシリカが酸化けい素となり、加熱炉の金属部が高温によつて窒化物となること

もあるので、この不活性ガスとしてはアルゴン、ヘリウムとすることがよい。また、この塩度はシリカ凝結体の密度が高くなるにしたがつて高くする必要があり、嵩密度が 0.6 g/cc で塩度が 150 mm 程度のシリカ凝結体を完全にガラス化するためには 1600°C でまたはそれ以上とする必要がある。この加熱熔融によつてシリカ凝結体はガラス化されて合成石英体となるが、前記した基体が合成石英である場合にはこの基体がアルミナ。この加熱熔融によつて中実の合成石英を得ることができ、カーボンなどの場合にはこの加熱熔融後にこの基体を除去するか、あるいは事前にこれを除去し、必要に応じ基体としたアルミナ、カーボンよりも若干外径の小さいグラファイト棒を挿通してからこれを加熱熔融すれば中空の合成石英体を得ることができる。

つぎに本発明方法を添付の図面にもとづいて説明する。第1図は中空状合成石英体、第2図、第3図は中実の合成石英体を製造する本発明方法を

合成石英体となる。

第2図は石英ガラスからなる基体8'が回転、引上機構6'に連結されているシリカ凝結体9'の製造装置であり、この場合には得られた凝結体9'の加熱熔融によつて中実の合成石英体を得られる。また、第3図は第2図における駆動のものを第1図と同じような機型としたものであるが、この場合には中実体の取得を目的とするものであることから、基体8'は往復することなく、成長に伴なつて横方向に移動するものとされている。

また、第4図、第5図は本発明方法の実施に使用されるバーナーを示したもので、そのa)は横断面図、b)は縦断面図である。第4図には同心多層環方式のものが示されており、これはその中心部 n_1 からけい素化合物とフッ素化合物が導入され、その外側 n_2 からは酸素、 n_3 からは燃焼ガス、 n_4 からは酸素を導入するようにしたものであるが、第5図にはこの最外側の酸素ガス供給管

特開昭59-162143(4)

実施する装置の縦断面図を示したものである。

第1図における容器1は非活性のけい素化合物容器で、この容器1に吹き込まれるキャリアーガスに伴流されたけい素化合物には管2からの酸素ガスと管3からのフッ素化合物が混合され、これらは管4からの酸素または酸素と可燃性ガスと共にバーナー5に送られる。反応層には回転、往復運動制御装置6と連結機7によつて結合されている基体8が設けられており、これは回転と共に往復運動される。バーナー5で着火された火花によつてけい素化合物は燃焼し、これによつて発生したシリカは基体上に堆積されて多孔質シリカ凝結体9となるが、この凝結体9はフッ素化合物の添加によつてOH基を含まないものとされているので、これを常法にしたがつて加熱熔融してガラス化すれば目的とする合成石英体とすることができる。なお、この方法で得られたシリカ凝結体はガラス化したもの。この基体を除去すれば中空状の

が燃焼用ガス供給管中に分散配線されているものが示されている。このバーナーは第4図、第5図のいずれをしてもよいが、これらは前記した多孔質シリカ凝結体の嵩密度を調節する目的において任意に選択使用すればよい。

これを要するに、本発明方法はけい素化合物の熱分解、加水分解によつてシリカを発生させる方法において、このけい素化合物に含フッ素化合物を添加し、このフッ素原子の作用によつて SiOH 基の発生を防止し、これによつてOH基を含まない合成石英を製造するものであり、中実これによれば従来法にくらべて極めて容易にしかも安価にOH基を全く含まない合成石英を得ることができ、この合成石英を使用して光ファイバーを製造すればこれを光の伝達損失の極めて少ないものとすることができるという有利性が与えられ、また、このフッ素化合物として特に塩素、臭素などを含まないものを使用すればOH基、塩素原子を含まない

特開昭59-162143(5)

い合成石英を得ることができるので、これによれば放射線照射下でも塩素原子による着色がなく、したがって光の吸収による伝送損失のない光ファイバーを得ることができるという有利性が与えられる。なお、この方法による場合、得られる合成石英には若干量のフッ素原子の混入が認められるが、この量は極めて僅かであるし、このフッ素原子の混入による光の屈折率変化は測定誤差の範囲であり、またこのフッ素原子の混入は合成石英の熱加工時の物性変化をもたらすものでもない。

つぎに本発明方法の実施例をあげるが、例中のOH基含有量はIR、 2.78μ での吸収から測定したものである。

実施例1

第1図に示した装置を使用し、第5図に示したバーナーに $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ $726\text{g}/\text{時}$ (4.78 モル/時)と CHF_3 $4.0\text{nl}/\text{時}$ (0.18 モル/

屈折率は 1.4585 であつた。

実施例2

第2図に示した装置を使用し、第5図に示したバーナーに $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $600\text{g}/\text{時}$ (4.41 モル/時)と OHP $3.1\text{nl}/\text{時}$ (0.14 モル/時)、および燃料ガスとしての H_2 $700\text{nl}/\text{時}$ 、 O_2 $800\text{nl}/\text{時}$ 、キャリアーガスとしての N_2 $20\text{nl}/\text{時}$ を供給して燃焼反応させた。

この場合のバーナーと基体との距離は 450mm とし、合成石英型基体上へのシリカ堆積に伴つて基体を順次引上げるようにして6時間の連続運転を行なつたところ、重さが 834g で嵩密度が $0.64\text{g}/\text{cc}$ である外径 80mm ×長さ 260mm の多孔質シリカ焼結体が得られた。

つぎに、この焼結体を真空炉中に入れ、ヘリウムガスで大気圧としたのち、 1550°C で加熱し

時)、および燃料ガスとしての H_2 $700\text{nl}/\text{時}$ 、 O_2 $700\text{nl}/\text{時}$ 、キャリアーガスとしての N_2 $20\text{nl}/\text{時}$ を供給して燃焼反応させ、生成したシリカを外径 30mm の中央のグラフアイト型基体上に堆積させた。

この場合、バーナーと基体との距離を 450mm とし、基体を水平方向に往復運動させながらシリカの堆積成長を行なうようにして、これを8時間運転したところ、重さが 1170g で嵩密度が $0.615\text{g}/\text{cc}$ である外径 79mm ×長さ 450mm の多孔質シリカ焼結体が得られた。

つぎに、この焼結体をグラフアイト基体と共に真空炉中に入れ、ヘリウムガスで大気圧としたのち、 1530°C で加熱溶解してガラス化させた後、グラフアイト基体を抜きとつたところ、外径 50.3mm ×内径 30mm ×長さ 410mm の中実状合成石英体が得られ、これについてのOH基含有量を測定したところ、これは 0ppm であり、この

てこれを溶解させたところ、外径 46mm ×長さ 230mm で重量 830g の中央の合成石英が得られ、このOH基含有量を測定したところ、これは 0ppm であり、この屈折率は 1.4586 であつた。

また、比較のため、上記において OHP を添加しないほかは上記と同様の条件で多孔質シリカ焼結体を作つたところ、この場合には重量 863g 、嵩密度 $0.695\text{g}/\text{cc}$ 、外径 88mm ×長さ 204mm のものが得られ、これを上記と同様に加熱溶解して得た合成石英は外径 53mm ×長さ 177mm 、重さ 858g であつたが、このOH基含有量は 105ppm であり、屈折率は 1.4587 であつた。

なお、上記で得た合成石英についてそれに含まれているOH基量を赤外線吸収スペクトル分析器を用いて測定したところ、第6図に示したように本実施例のもの(a図)ではこれが検出されなかつたが、比較例のもの(b図)では 2.75μ のと

特開昭59-162143 (6)

こゝにO H基が100 ppm以上存在することが確認された。

実施例3

第2図に示した装置を使用し、第5図に示したバーナーに SiO_2 750 g/時(4.41モル/時)と CHF_3 34 ml/時(0.15モル/時)、燃焼ガスとしての H_2 1,000 ml/時、 O_2 400 ml/時、およびキャリアーガスとしての N_2 400 ml/時を供給して燃焼反応させ、実施例2と同様にして8時間の連続運転を行なつたところ、重さ1230 g/高密度0.533 g/cm³、外径105 mm×長さ257 mmの多孔質シリカ焼結体が得られた。

つぎにこの焼結体を実施例2と同様に処理して溶解したところ、外径62 mm×長さ183 mm、重さ1215 gの合成石英が得られ、これはO H基含有量が0 ppm、屈折率は1.4585であつた。

量との関係をしらべたところ、第7図に示したとおりの結果が得られた。

実施例5

第2図に示した装置を使用し、第4図に示したバーナーに $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 600 g/時を下記第1表に示したフッ素化合物および H_2 80モルと化学量論量の50～70%になる O_2 20モルとからなる燃料ガスと共に供給して燃焼反応させて多孔質シリカ焼結体を作り、これを真空炉中で加熱溶解したところ、第1表に併記したO H含有率、屈折率をもつ合成石英体を得られた。

なお、比較のため上記において CHF_3 を添加せず、上記と同じ条件で多孔質シリカ焼結体を作つたところ、この場合には重さ1410 g、高密度0.632 g/cm³、外径98 mm×長さ300 mmのものが得られ、これを上記と同様に加熱溶解して得た合成石英も外径58 mm×長さ243 mm、重さ1403 gのものとなつたけれども、このO H基含有量は125 ppmであつた。

実施例4

第3図に示した装置を使用し、第5図に示したバーナーにけい素化合物として $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OOH}_3)_3$ または SiO_2 、また、フッ素化合物として OHF_3 または OF_3 を使用することとし、これに実施例2または3と同量の燃料ガス、キャリアーガスを添加して燃焼反応させた。

この場合にこの原料ガス中のF/K+Si(原子数)を変えて得られた合成石英中のO H基含有

表 1

条 件	フッ素化合物	C ₂ H ₄	C ₂ F ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂
原料・燃料ガス	フッ素化合物供給量(ロル/時)	2	2	2	2
	F/F+Si(原子%)	5.8	7.5	10.9	13.9
	H ₂ 供給量(ロル/時)	300	300	300	300
	CH ₄ 供給量(ロル/時)	75	75	75	75
	O ₂ 供給量(ロル/時)	520	580	610	650
原料・燃料ガス	反応時間(時間)	5	5	5	5
シリカ凝結体	凝結体重量(g)	959	1023	1011	1019
	SiO ₂ 収率(%)	72.5	72.3	76.4	77.0
	凝結度(g/cm ³)	0.445	0.420	0.413	0.411
	形状	中央	中央	中央	中央
	寸法(mm)	85×380	88×400	90×385	91×380
加熱炉	内圧(atm)	0.2	0.2	0.2	0.2
	炉内雰囲気	He	He	He	He
	加熱温度(℃)	1510	1500	1505	1510
合成石英	重量(g)	953	1020	1007	1013
	OH含有率(ppm)	0	0	0	0
	屈折率	1.4584	1.4585	1.4584	1.4583

実施例6

前例におけるけい素化合物をSiO₂とし、フッ素化合物を下記第2表に示したものとしたほか、これと同様に処理したところ、第2表に併記したとおりの結果が得られた。

表 2

条 件	フッ素化合物	CH ₂ F ₂	CF ₃ Cl	CF ₃ Cl ₂	CF ₃ Br
原料・原料ガス	フッ素化合物供給量 (ロ L/時)	2.5	2.5	2.5	2.5
	P/P+Si (原子%)	7.0	7.0	4.8	7.0
	H ₂ 供給量 (ロ L/時)	4.00	4.00	4.00	4.00
	CH ₄ ()	1.00	1.00	1.00	1.00
	O ₂ ()	2.60	2.60	2.60	2.60
反応区応時間 (時間)		5	5	5	5
シリカ焼結体	焼結体重量 (g)	983	1030	1025	1028
	SiO ₂ 収率 (%)	74.3	78.0	77.5	77.7
	減密度 (g/cm ³)	0.483	0.495	0.422	0.467
	形 状	中実	中実	中実	中実
	寸 法 (mm)	87×340	84×335	91×375	93×325
加 熱 炉	内圧 (atm)	0.2	0.2	0.2	0.2
	炉内雰囲気	He	He	He	He
	加熱温度 (℃)	1510	1515	1520	1515
合成石英	重量 (g)	980	1026	1020	1023
	OH基含有率 (ppm)	0	0	0	0
	屈 折 率	1.4583	1.4584	1.4583	1.4585

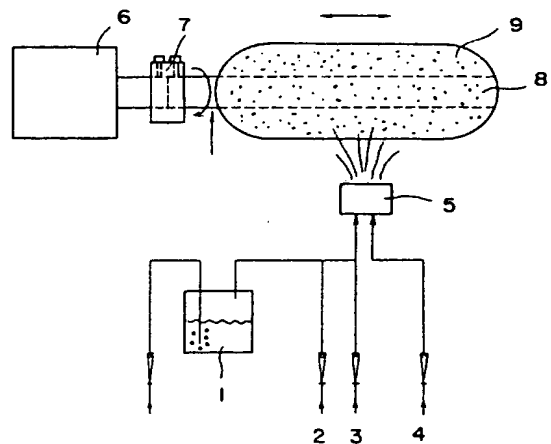
4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図、第3図はいずれも本発明方法による合成石英製造装置を示したもので、第1図は中空状合成石英体、第2図、第3図は中実状合成石英体の製造装置の縦断面図、第4図、第5図はこれらの装置に使用されるバーナーを示したものでそれらのa)は横断面図、b)は縦断面図。

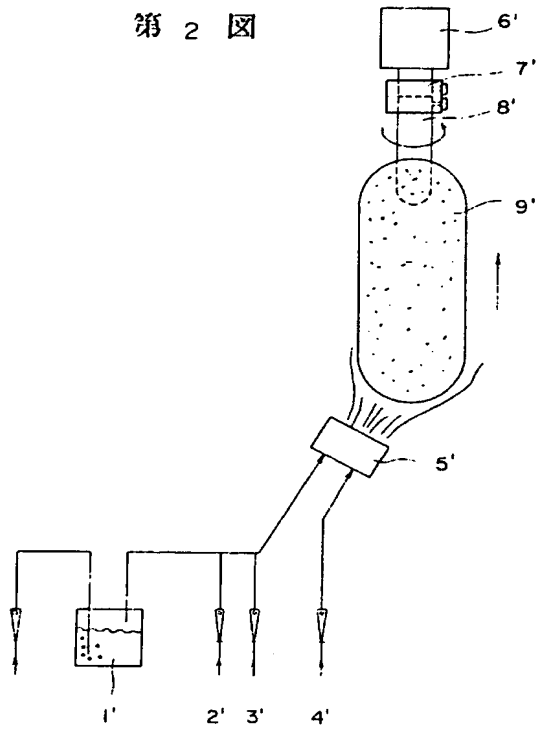
第6図は実施例2および比較例により得られた合赤外線スペクトル図、第7図は実施例4により得られた合成石英中成石英の切ロH基含有率と原料ガス中のフッ素の原子量との相関を示すグラフを示したものである。

- 1、1'、1'... けい素化合物容器、
- 3、3'、3'... フッ素化合物導入管、
- 5、5'、5'... バーナー、
- 6、6'、6'... 制御装置、
- 8、8'、8'... 基体、
- 9、9'、9'... 多孔質シリカ焼結体、

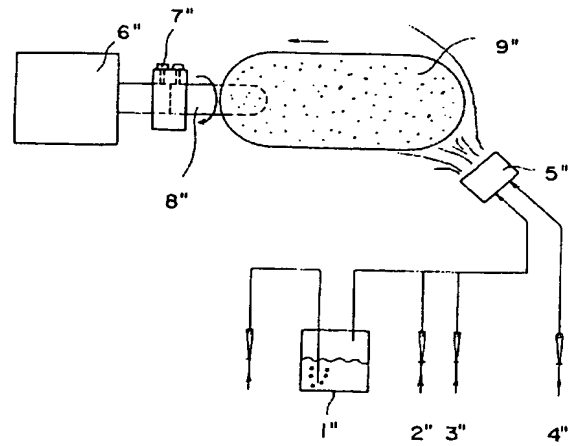
第 1 図



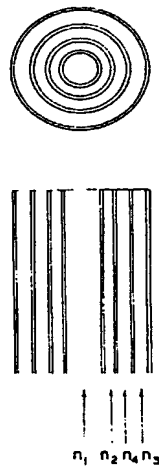
第 2 図



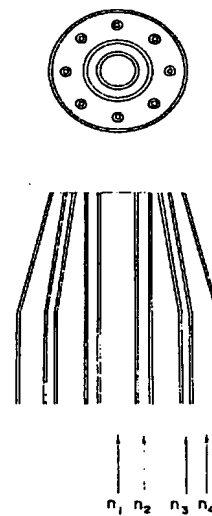
第 3 図



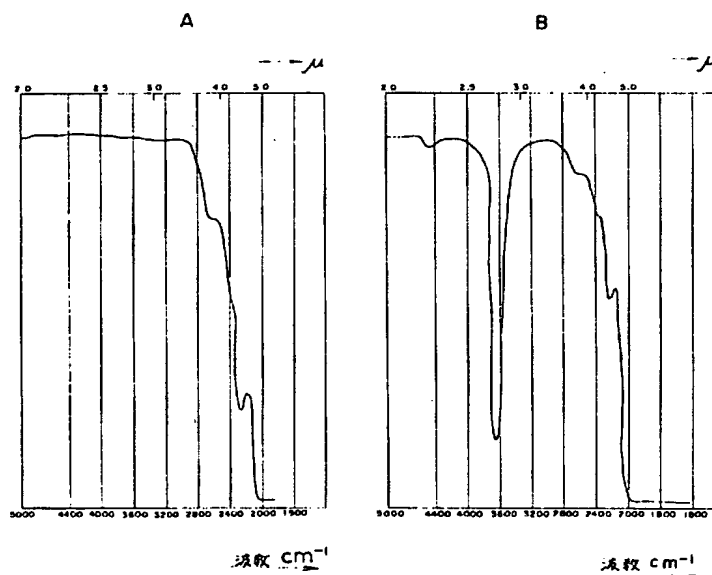
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

